

Maciej ROLEWICZ¹, Urszula MUSIELSKA² i Józef HOFFMANN^{2*}

WPLYW RÓŻNYCH ZAWARTOŚCI JONÓW ŻELAZA I GLINU NA PROCES FILTRACJI EKSTRAKCYJNEGO KWASU FOSFOROWEGO

THE IMPACT OF DIFFERENT LEVELS OF IRON AND ALUMINIUM IONS ON THE PHOSPHORIC ACID FILTRATION PROCESS

Abstrakt: W procesie otrzymywania kwasu fosforowego filtracja oddziela produkt, którym jest roztwór kwasu fosforowego, od produktu ubocznego, który zawiera głównie siarczan wapnia (fosfogips). Filtracja jest kluczową operacją w tym procesie, ponieważ od jej wydajności uzależniony jest skład fosfogipsu, który kierowany jest do składowania na haldzie, oraz wydajność całego procesu otrzymywania kwasu fosforowego, co bezpośrednio przekłada się na ekonomikę prowadzenia procesu. W pracy przedstawiono wyniki badań wpływu różnych zawartości jonów żelaza oraz glinu na szybkość oraz czas filtracji poreakcyjnej pulpy otrzymanej w wyniku rozkładu fosforytu kwasem siarkowym. Proces filtracji prowadzony był przy różnicy ciśnień wynoszącej 55 i 75 kPa. Następnie określono maksymalną szybkość procesu filtracji oraz stałe filtracji K i C za pomocą odpowiednich równań.

Słowa kluczowe: kwas fosforowy, fosfogips, filtracja, fosforyty

Wprowadzenie

Od kilkunastu lat można zaobserwować zmianę kierunku rozwoju technologii otrzymywania kwasu fosforowego metodą ekstrakcyjną. Ze względu na ograniczone zasoby wysokiej klasy fosforytów, do których przystosowanych jest większość działających instalacji kwasu fosforowego na świecie, konieczne staje się dostosowanie instalacji do przerobu surowców fosforowych o obniżonej zawartości P_2O_5 i podwyższonej zawartości zanieczyszczeń. Dodatkowo wraz ze wzrostem świadomości ekologicznej, zwłaszcza w krajach wysokorozwiniętych, wystąpiła potrzeba ograniczenia ilości zanieczyszczeń w produktach chemicznych. W przypadku kwasu fosforowego nacisk kładziony jest na zawartość metali ciężkich, związków magnezu, glinu i żelaza obniżających otrzymywanych nawozów mineralnych oraz straty fosforu związane z powstającymi produktami ubocznymi [1-3].

Podstawowym surowcem do produkcji nawozów fosforowych są substancje o strukturze apatytowej $A_5(XO_4)_3Z$. Rolę kationu (A) odgrywa najczęściej wapń, czasami z domieszkami innych metali (Ba, Sr, Mg, Bi, Pb, Mn, Fe). W skład kompleksowego anionu $(XO_4)^{3-}$ najczęściej wchodzi fosfor, który jednak może być częściowo zastąpiony krzemem, siarką, arsenem i wanadem. Natomiast anionem dodatkowym (Z) najczęściej jest fluor, który może być całkowicie bądź częściowo zastąpiony przez grupę hydroksylową, węglanową, chlor lub tlen. Najczęściej w przyrodzie występują: fluoroapatyt $Ca_5(PO_4)_3F$,

¹ Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Nowych Syntez Chemicznych, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 13a, 24-110 Puławy, email: maciej.rolewicz@ins.pulawy.pl

² Zakład Technologii i Procesów Chemicznych, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, ul. M. Smoluchowskiego 25, 50-372 Wrocław, email: jozef.hoffmann@pwr.edu.pl

* Autor do korespondencji: jozef.hoffmann@pwr.edu.pl

Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole' 18, Polanica-Zdrój, 10-13.10.2018

hydroksyapatyt $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ oraz chloroapatyt $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$. W surowcach powszechnie obecnie stosowanych najczęściej spotykany jest fluoroapatyt. Czysty fluoroapatyt zawiera 55,5 % mas. CaO , 42,3 % mas. P_2O_5 i 3,8 % mas. F [2, 4-6].

W produkcji kwasu fosforowego wszystkie składniki niebędące jonami PO_4^{3-} ani Ca^{2+} są uznawane za zanieczyszczenia. Jeżeli są nierozpuszczalne, to mają ograniczony wpływ na przebieg procesu, mogą wpływać na erozję elementów konstrukcyjnych lub pogarszać właściwości filtracyjne [1, 7].

Jeżeli zanieczyszczenia są rozpuszczalne, to mogą zachodzić procesy, takie jak osadzanie kamienia, zwiększona korozyjność, powstawanie szlamów, zwiększenie lepkości czy zachwianie stabilności procesu. Na przykład małe ilości potasu, glinu lub żelaza w sprzyjających warunkach mogą powodować powstawanie znacznych ilości tzw. składnika X $((\text{Al}, \text{Fe})_3\text{KH}_{14}(\text{PO}_4)_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ [8-10].

Głównym źródłem zanieczyszczeń w produkcji kwasu fosforowego metodą moką są fosforyty. W fosforytach znajduje się ponad 50 związków chemicznych, większość z nich nie powoduje trudności w produkcji kwasu fosforowego. Jednak związki pierwiastków niekorzystnie wpływających na proces znajdują się praktycznie we wszystkich fosforytach niezależnie od miejsca pochodzenia surowca. Te zanieczyszczenia są zazwyczaj zbyt silnie powiązane z apatytami, aby można było je oddzielić w procesach wzbogacania rudy fosforytowej. Dlatego większość producentów musi radzić sobie z powstawaniem szlamów, nawet jeśli używają surowców wysokiej klasy [10-12].

Drugim rodzajem zanieczyszczeń są zanieczyszczenia wprowadzane z innymi surowcami (np. z kwasem siarkowym, środkami redukującymi pienienie czy substancjami wykorzystywanymi w procesie flotacji) lub pochodzące z elementów konstrukcyjnych instalacji, np. w wyniku korozji lub erozji. Drugi rodzaj zanieczyszczeń jest unikalny dla każdego producenta [9, 10].

Tabela 1

Właściwości fizykochemiczne czystego oraz ekstrakcyjnego kwasu fosforowego [3, 10]

Table 1

Physicochemical properties of pure and wet phosphoric acid [3, 10]

Właściwość	Czysty kwas	Kwas z metody mokrej
Gęstość w 25 °C, 30 % kwasu [g/cm^3]	1,26	1,33
Gęstość w 25 °C, 50 % kwasu [g/cm^3]	1,56	1,675
Prężność pary nad 50 % kwasem [mm Hg]	180	80
Zawartość wody w 50 % kwasie [% mas.]	31	25,6
Lepkość 50 % kwasu w 60 °C [CP]	5-6	9
Kolor	bezbarwny	mętny, brązowy

Metodyka badań

Próbki do badań zostały wytworzone z fosforytu z dodatkiem zmiennej ilości zanieczyszczeń. Pulpy użyte do badań powstały poprzez rozтворzenie fosforytu czystego lub wzbogaconego o związki glinu i żelaza z użyciem kwasu siarkowego i fosforowego. Pulpy przeznaczone do filtracji przygotowano w reaktorze wyposażonym w grzanie i mieszanie w następujący sposób: do reaktora wprowadzono 600 g kwasu fosforowego, po jego ogrzaniu do 65 °C rozpoczęto stopniowe dozowanie 400 g 60 % kwasu siarkowego oraz w przypadku Pr0: 280 g fosforytu, a w pozostałych próbkach 280 g fosforytu wraz

z zanieczyszczeniami - glinem lub żelazem w postaci soli. Dozowanie przeprowadzono w taki sposób, aby temperatura w reaktorze wynosiła 74-78 °C. Po zakończeniu dozowania układ utrzymywano w tej temperaturze jeszcze przez 4 h.

Oznaczenia przygotowanych i wykorzystanych w pracy próbek przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2

Oznaczenia próbek zastosowane w pracy

Table 2

Sample designations used at work

Oznaczenie	Dodatkowe zanieczyszczenia
Pr0	pulpa bez dodatkowych zanieczyszczeń
Fe1	dodatek żelaza w ilości 1,5 % mas. Fe ₂ O ₃
Fe2	dodatek żelaza w ilości 3,0 % mas. Fe ₂ O ₃
Fe3	dodatek żelaza w ilości 4,5 % mas. Fe ₂ O ₃
Al1	dodatek glinu w ilości 1,5 % mas. Al ₂ O ₃
Al2	dodatek glinu w ilości 3,0 % mas. Al ₂ O ₃
Al3	dodatek glinu w ilości 4,5 % mas. Al ₂ O ₃

Surowce wykorzystane do przygotowania pulp były następujące:

- fosforyt pochodzący ze złóż w Syrii, którego skład przedstawiono w tabeli 3,
- kwas siarkowy techniczny, rozcieńczony do ok. 60 % mas.,
- kwas fosforowy surowy o stężeniu 23,5 % mas. P₂O₅, pochodzący z Grupy Azoty Zakłady Chemiczne Police S.A.,
- zanieczyszczenia, tj. zawiązki żelaza oraz glinu, wprowadzone zostały w formie siarczanów.

Tabela 3

Skład fosforytu z Syrii

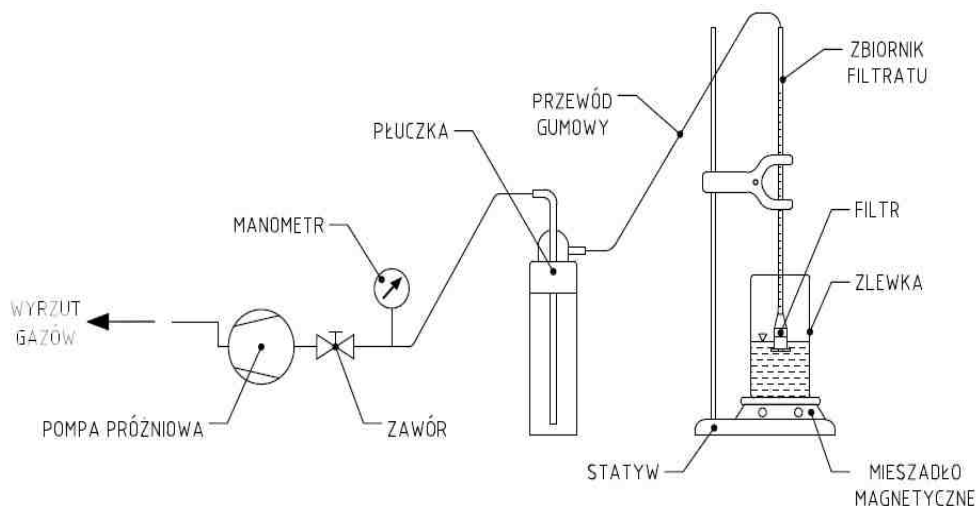
Table 3

Compositon of Syria phosphate rock

Składnik	Jednostka	Wartość
P ₂ O ₅	[% mas.]	29,60
CaO		49,40
SiO ₂		6,73
MgO		0,49
Fe ₂ O ₃		0,23
Al ₂ O ₃		0,32
Sr		0,18
części nierozpuszczalne w HCl		6,79
Cd		[mg/kg]
Hg	0,024	
As	0,750	
Pb	6,210	

Każda z przygotowanych próbek poddana została filtracji przy różnicy ciśnień 55 kPa oraz 75 kPa. Filtrację prowadzono w temperaturze 70 °C aż do uzyskania 10 cm³ filtratu. Filtrację przeprowadzono z wykorzystaniem modelowej aparatury laboratoryjnej składającej się ze zbiornika zawiesiny, filtra, zbiornika filtratu, statywu, płuczki oraz

pompy próżniowej połączonej z zaworem i manometrem. Zastosowano filtr nylonowy BNMO100P2P firmy FSI Filter Specialist o powierzchni $1,88 \text{ cm}^2$. Szczegółowy schemat aparatury przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat aparatury do filtracji kwasu fosforowego

Fig 1. Diagram of the apparatus for filtration of phosphoric acid

Filtrację każdej próbki przeprowadzono pięciokrotnie przy różnicy ciśnień 55 kPa oraz 75 kPa. Na podstawie czasu filtracji 6 oraz 10 cm^3 wyznaczono stałe K i C za pomocą równania Rutha-Carmana:

$$\begin{cases} V_{f1}^2 + 2CV_{f1} = K\tau_1 \\ V_{f2}^2 + 2CV_{f2} = K\tau_2 \end{cases}$$

gdzie: V_f - objętość filtratu [cm^3], τ - czas filtracji [s], K i C - stałe filtracji.

Wyniki i ich dyskusja

Badanie procesu filtracji wykonano dla 7 różnych układów. Próbki różniły się od siebie rodzajem i ilością występujących w nich zanieczyszczeń. Dodawanymi zanieczyszczeniami do pulpy poreakcyjnej roztwarzania fosforytu kwasem siarkowym były kolejno siarczany żelaza i glinu tak, aby zawartość Fe_2O_3 i Al_2O_3 w fosforycie wynosiła 1,5, 3 oraz 4,5 % mas. Proces filtracji przeprowadzono przy różnicy ciśnień po obu stronach przegrody filtracyjnej równej 55 oraz 75 kPa. Na podstawie otrzymanych czasów obliczono maksymalną szybkość filtracji dla każdej z próbek.

W trakcie wykonywania pomiarów czasu filtracji dla tej samej objętości filtratu zaobserwowano wzrost czasu trwania filtracji wprost proporcjonalny do ilości wprowadzonych zanieczyszczeń. Wyniki tego eksperymentu zamieszczono w tabeli 4. Badanie filtracji wykonywane przy większej różnicy ciśnień (75 kPa) przebiegało szybciej niż filtracja prowadzona dla różnicy ciśnień 55 kPa. Obliczone za pomocą wyznaczonych

czasów wartości stałych K i C zmniejszały się wraz z wydłużaniem się czasu trwania procesu. Wyniki obliczonych wartości współczynników K i C zamieszczono w tabeli 5. Współczynnik filtracji K jest zależny od czasu trwania filtracji, dlatego dla poszczególnej grupy zanieczyszczeń wartość stałej K maleje wraz ze zwiększeniem w próbce procentowej zawartości danej substancji dodatkowej. Stała filtracji C zależy natomiast od kształtu filtrowanych cząsteczek oraz od grubości powstającego placka filtracyjnego. Można więc zauważyć, że im współczynnik C jest mniejszy, tym dłużej trwa proces filtracji, a więc tym samym tworzyła się warstwa przegrody filtracyjnej charakteryzująca się większym oporem właściwym, która utrudniała i wydłużała czas trwania filtracji.

Tabela 4

Czas uzyskania 6 oraz 10 cm³ filtratu w przeprowadzonych doświadczeniach

Table 4

Time to obtain 6 and 10 cm³ of filtrate in experiments

Próbka	$\Delta P = 55 \text{ kPa}$		$\Delta P = 75 \text{ kPa}$	
	Czas filtracji 6 cm ³	Czas filtracji 10 cm ³	Czas filtracji 6 cm ³	Czas filtracji 10 cm ³
	[s]	[s]	[s]	[s]
Pr0	53,34	89,29	41,59	69,66
Fe1	87,99	147,73	53,97	90,58
Fe2	101,14	169,80	67,64	114,13
Fe3	115,51	194,46	81,15	124,36
Al1	82,01	138,09	58,04	97,40
Al2	103,21	173,77	90,00	152,28
Al3	195,87	336,87	141,48	244,53

Tabela 5

Wartości stałych K i C w przeprowadzonych doświadczeniach

Table 5

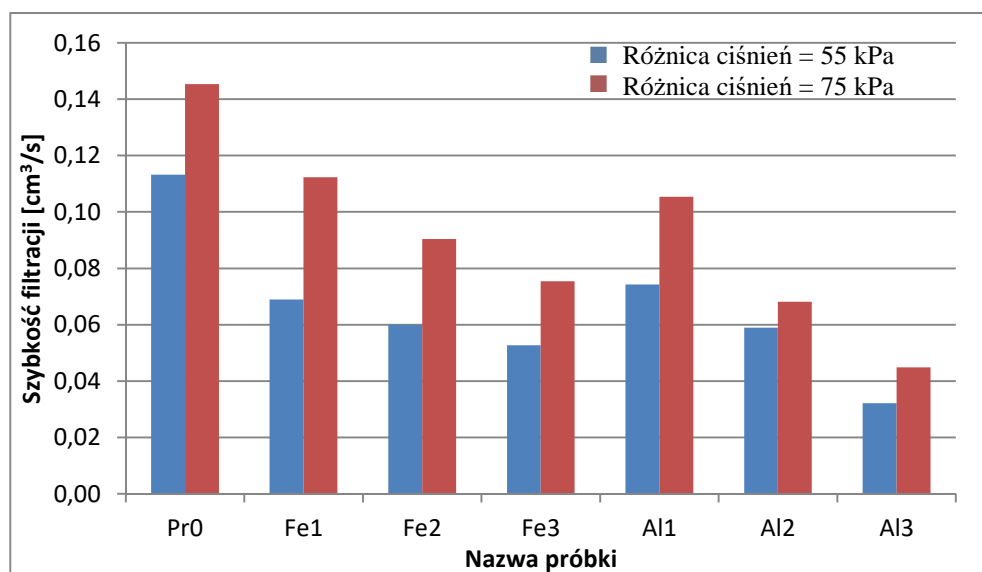
The values of filtration constants K and C determined in experiments

Próbka	$\Delta P = 55 \text{ kPa}$		$\Delta P = 75 \text{ kPa}$	
	K	C	K	C
	[cm ⁶ /s]	[cm ³]	[cm ⁶ /s]	[cm ³]
Pr0	100,01	441,56	116,50	400,79
Fe1	36,47	264,42	63,49	282,56
Fe2	32,43	270,35	28,64	158,43
Fe3	20,58	195,13	22,99	152,46
Al1	28,44	191,34	59,20	287,20
Al2	22,81	193,22	17,54	128,58
Al3	3,84	59,66	4,58	51,02

Dla prób filtracji przy różnicy ciśnień 55 kPa największą szybkość odnotowano dla próbki Pr0 i wynosiła ona 0,1132 cm³/s. Wraz ze wzrostem ilości zanieczyszczeń w próbkach obserwowano spadek szybkości filtracji. Dodanie każdego z zanieczyszczeń na poziomie 1,5 % mas. wydłużyło czas filtracji przy różnicy ciśnień 55 kPa o 52,98 s dla Fe₂O₃ oraz 58,45 s dla Al₂O₃. Zwiększenie zawartości Al₂O₃ do 3 % mas. obniżyło szybkość filtracji z 0,0743 do 0,0590 cm³/s, a zwiększenie zawartości Al₂O₃ do 4,5 % mas. obniżyło szybkość filtracji niemal o 50 % względem próbki Al2. W przypadku zanieczyszczenia żelazem dynamika zmian szybkości filtracji była znacznie mniejsza.

Szybkość filtracji próbek Fe2 i Fe3 zmaląa o 0,009 i 0,0073 cm³/s względem próbek o niższej zawartości Fe₂O₃.

Podobne zależności występowały dla filtracji przy różnicy ciśnień równej 75 kPa. Największą szybkość filtracji zaobserwowano dla próbki Pr0 i wynosiła ona 0,1457 cm³/s. Zwiększenie zawartości Al₂O₃ do 1,5 % mas. zmniejszyło szybkość filtracji do 0,1054 cm³/s, dalsze zwiększanie zawartości Al₂O₃ prowadziło do zmniejszania się szybkości filtracji zawiesiny kwasu fosforowego i wynosiła ona dla próbek Al2 i Al3 odpowiednio 0,0682 i 0,0449 cm³/s. Mniejsze zmiany zmiany szybkości filtracji zaobserwowano dla próbek o podwyższonej zawartości Fe₂O₃. Dodatek 1,5 % mas. Fe₂O₃ obniżył szybkość filtracji do 0,1123 cm³/s, dalsze zwiększanie zawartości Fe₂O₃ zmniejszyło szybkość filtracji próbki Fe2 o 0,0219 cm³/s względem próbki Fe1 oraz szybkość filtracji próbki Fe3 o 0,0150 cm³/s względem próbki Fe2. Omówione powyżej wyniki przedstawiono graficznie na rysunku 2.



Rys. 2. Maksymalna szybkość filtracji w poszczególnych próbkach

Fig. 2. The maximum filtration rate in particular samples

Wnioski

Przeprowadzone testy filtracji pokazują, że zwiększenie zawartości związków żelaza i glinu w fosforycie prowadzi do znacznego pogorszenia się wydajności procesu filtracji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego. Już niewielka ilość zanieczyszczeń wprowadzona do procesu roztwarzania materiałów fosforowych znacznie wpływa na wydłużenie się czasu trwania filtracji. Zanieczyszczenie związkami glinu ma bardziej niekorzystny wpływ na szybkość procesu filtracji niż zanieczyszczenie związkami żelaza.

Zwiększenie ilości zanieczyszczeń oprócz pogorszenia warunków filtracji poprzez tworzenie dodatkowych osadów czy zmianę warunków krystalizacji fosfogipsu zwiększa

również zużycie kwasu siarkowego, a tym samym zmniejsza odzysk fosforu z fosforytu i zwiększa strumień P_2O_5 kierowany na hałdę składowania fosfogipsu. Do produkcji kwasu fosforowego powinny być wybierane surowce o wysokiej czystości, jednak ich ilość jest ograniczona, dlatego pożądanym kierunkiem badań w tematyce kwasu fosforowego powinno być jego oczyszczanie.

Literatura

- [1] Schrödter K, Bettermann G, Staffel T, Wahl F, Klein T, Hofmann T. Phosphoric Acid and Phosphates. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH; 2008. DOI: 10.1002/14356007.a19_465.pub3.
- [2] Hermann L, Kraus F, Hermann R. Phosphorus processing - potentials for higher efficiency. Sustainability. 2018;10(5):1482, DOI: 10.3390/su 10051482.
- [3] Becker P. Phosphates and phosphoric acid: raw materials, technology, and economics of the wet process. New York: Marcel Dekker; 1989. ISBN: 0824779762.
- [4] Wzorek Z. Odzysk związków fosforu z termicznie przetworzonych odpadów i ich zastosowanie jako substytutu naturalnych surowców fosforowych. Kraków: Wyd. Politechnika Krakowska; 2008. Monografia 356. ISSN: 0860-097X.
- [5] Jasinski SM. Phosphate rock. In: USGS Mineral Commodity Summaries 2015. Reston: U.S. Geological Survey. 2015. ISBN 9781411338777. <https://s3-us-west-2.amazonaws.com/prd-wret/assets/palladium/production/mineral-pubs/mcs/mcs2015.pdf>.
- [6] Van Kauwenbergh SJ. World Phosphate Rock Reserves and Resources. Technical Bulletin. Muscle Shoals: IFDC; 2010.
- [7] Slack AV. Phosphoric Acid. Vol. 1. New York: Marcel Dekker; 1968. ISBN: 9780713160581.
- [8] Gilmour R. Phosphoric Acid: Purification, Uses, Technology and Economics. Boca Raton: CRC Press; 2013. ISBN13: 9781439895108.
- [9] Dorozhkin SV. Fundamentals of the wet-process phosphoric acid production, kinetics and mechanism of the phosphate rock dissolution. Ind Eng Res. 1996;35:4328-4335. DOI: 10.1021/ie960092u.
- [10] Wang B, Li J, Qi Y, Jia J, Luo J. Phosphoric acid purification by suspension melt crystallization: Parametric study of the crystallization and sweating steps. Cryst Res Technol. 2012;47(10):1113-1120. DOI: 10.1002/crat.201200178.
- [11] Kruger A, Focke WW, Kwela Z, Fowles R. Ind Eng Chem Res. 2001;40:1364-1369. DOI: 10.1021/ie000478b.
- [12] Jun L, Jian Hua W, Yun Xiang Y. Ind Eng Chem Res. 1997;36:2657-2661. DOI: 10.1021/ie960422a.

THE IMPACT OF DIFFERENT LEVELS OF IRON AND ALUMINIUM IONS ON THE PHOSPHORIC ACID FILTRATION PROCESS

Lukasiewicz Research Network - New Chemical Syntheses Institute, Puławy
Department of Technology and Chemical Processes, Faculty of Chemistry
Wrocław University of Science and Technology, Wrocław

Abstract: In the process of obtaining phosphoric acid, the filtration separates the product, which is a solution of phosphoric acid from a by-product, which contains mainly calcium sulphate (phosphogypsum). Filtration is a key operation in this process because the composition of phosphogypsum, which is directed to storage on the heap, and the efficiency of the entire process of obtaining phosphoric acid, which is directly related to the economics of the process, depends on its efficiency. The paper presents results of investigations on the influence of various contents of iron and aluminum ions on the rate and time of filtration of the post-reaction pulp obtained as a result of decomposition of phosphate rock by sulphuric acid. The filtration process was carried out at a pressure difference of 55 and 75 kPa. Then, the maximum filtration process speed and the filtration constants K and C were determined by means of appropriate equations.

Keywords: phosphoric acid, phosphogypsum, filtration, phosphate rock